

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-351605
(P2000-351605A)

(43) 公開日 平成12年12月19日 (2000.12.19)

(51) Int.Cl.⁷
C 0 1 B 3/38

識別記号

F I
C 0 1 B 3/38

テーマコード(参考)
4 G 0 4 0

審査請求 未請求 請求項の数16 O.L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平11-159784

(22) 出願日 平成11年6月7日 (1999.6.7)

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社
愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72) 発明者 青山 智
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(74) 代理人 100075258

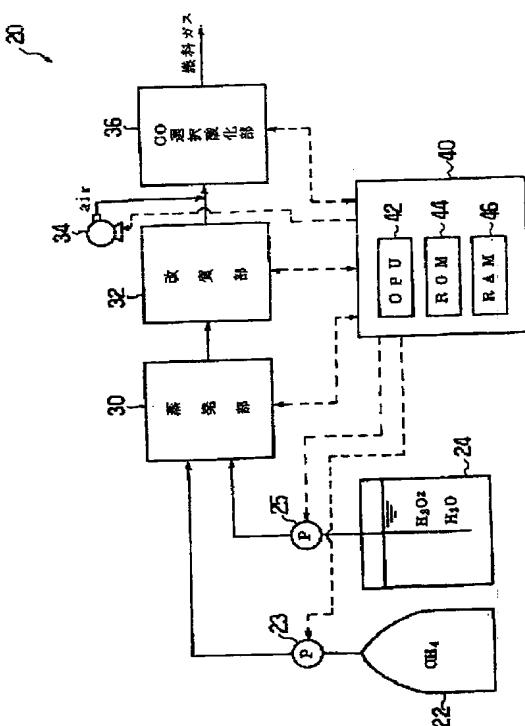
弁理士 吉田 研二 (外2名)
F ターム(参考) 4G040 EA03 EA06 EB03 EB43 EC01
EC02 EC03

(54) 【発明の名称】 燃料改質装置

(57) 【要約】

【課題】 水蒸気生成系の凍結を防止すると共に装置の効率化や小型化を図る。

【解決手段】 過酸化水素の分解反応に対して活性化する材料により形成された蒸発部30に60wt%の濃度の過酸化水素水溶液を供給する。過酸化水素は、蒸発部30内部で水と酸素とに分解すると共に分解熱により水溶液中の水を気化する。従って、蒸発部30に水を気化させるための機器を備える必要がない。蒸発部30へのメタンの供給量は、過酸化水素の分解により生じる酸素の量に応じたものとする。この結果、酸素含有ガスを蒸発部30に供給する必要がない。過酸化水素水溶液は水と酸素しか生じないから、窒素などを多量に含む空気を酸素含有ガスとして蒸発部30に導入するものに比べて、得られる燃料ガス中の水素濃度を高くすることができる。60wt%の濃度の過酸化水素水溶液の凝固点は-55.4°Cであるから、水蒸気生成系の凍結を防止することができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭化水素系の燃料を水素リッチな燃料ガスに改質する燃料改質装置であって、過酸化水素水溶液を貯蔵する過酸化水素水溶液貯蔵手段と、該過酸化水素水溶液貯蔵手段から過酸化水素水溶液の供給を受けて水蒸気を生成する水蒸気生成手段と、該生成された水蒸気を用いて前記炭化水素系の燃料を前記燃料ガスに改質する改質手段と、を備える燃料改質装置。

【請求項2】 請求項1記載の燃料改質装置であって、過酸化水素または高濃度の過酸化水素水溶液を貯蔵する過酸化水素貯蔵手段と、該貯蔵された過酸化水素または高濃度の過酸化水素水溶液を前記過酸化水素水溶液貯蔵手段に供給可能な過酸化水素供給手段とを備える燃料改質装置。

【請求項3】 請求項2記載の燃料改質装置であって、前記過酸化水素水溶液貯蔵手段の外気の温度および／または前記過酸化水素水溶液貯蔵手段に貯蔵されている過酸化水素水溶液の温度を検出する温度検出手段と、該検出された温度に基づいて前記過酸化水素供給手段による過酸化水素または高濃度の過酸化水素水溶液の前記過酸化水素水溶液貯蔵手段への供給量を制御する供給量制御手段とを備える燃料改質装置。

【請求項4】 前記供給量制御手段は、前記温度検出手段により検出される温度が低いほど前記過酸化水素水溶液貯蔵手段により貯蔵されている過酸化水素水溶液の濃度が高くなるよう前記過酸化水素供給手段による過酸化水素または高濃度の過酸化水素水溶液の前記過酸化水素水溶液貯蔵手段への供給量を制御する手段である請求項3記載の燃料改質装置。

【請求項5】 前記水蒸気生成手段は、過酸化水素水溶液中の過酸化水素を分解する手段である請求項1ないし4いずれか記載の燃料改質装置。

【請求項6】 前記水蒸気生成手段は、前記過酸化水素の分解により生じる水および／または前記過酸化水素水溶液中の水から水蒸気を生成する手段である請求項5記載の燃料改質装置。

【請求項7】 前記水蒸気生成手段は、前記過酸化水素の分解に伴って生じる熱を用いて水を気化する手段である請求項5または6記載の燃料改質装置。

【請求項8】 前記改質手段は、前記過酸化水素の分解により生じる酸素を用いて前記炭化水素系の燃料を前記燃料ガスに改質する手段である請求項5ないし7いずれか記載の燃料改質装置。

【請求項9】 前記改質手段は、前記水蒸気生成手段から前記生成した水蒸気と前記過酸化水素の分解により生じた酸素との供給を受けると共に該酸素の供給量に応じた前記炭化水素系の燃料の供給を受けて該炭化水素系の燃料を前記燃料ガスに改質する手段である請求項8記載

の燃料改質装置。

【請求項10】 前記過酸化水素水溶液貯蔵手段は、約60wt%の濃度に調製された過酸化水素水溶液を貯蔵する手段である請求項1ないし8いずれか記載の燃料改質装置。

【請求項11】 炭化水素系の燃料を水素リッチな燃料ガスに改質する燃料改質装置であって、過酸化水素水溶液を貯蔵する過酸化水素水溶液貯蔵手段と、

10 該過酸化水素水溶液貯蔵手段から過酸化水素水溶液の供給を受けて該過酸化水素水溶液中の過酸化水素を分解すると共に該分解に伴って生じる熱を用いて該過酸化水素水溶液中の水と該分解により生じる水とを気化して水蒸気とする水蒸気生成手段と、該水蒸気生成手段から生成した水蒸気と前記過酸化水素の分解により生じた酸素との供給を受けると共に該酸素の供給量に応じた前記炭化水素系の燃料の供給を受けて該炭化水素系の燃料を前記燃料ガスに改質する改質手段とを備える燃料改質装置。

20 【請求項12】 請求項11記載の燃料改質装置であって、前記過酸化水素水溶液貯蔵手段は、約60wt%の濃度に調製された過酸化水素水溶液を貯蔵する手段であり、前記水蒸気生成手段は、前記過酸化水素の分解に伴って生じる熱だけを用いて水を気化する手段である燃料改質装置。

【請求項13】 炭化水素系の燃料を水素リッチな燃料ガスに改質する燃料改質装置であって、水または他の物質の水溶液の供給を受けて水蒸気を生成する水蒸気生成手段と、該生成された水蒸気を用いて前記炭化水素系の燃料を前記燃料ガスに改質する改質手段と、過酸化水素または過酸化水素水溶液を貯蔵する過酸化水素貯蔵手段と、

30 該貯蔵された過酸化水素または過酸化水素水溶液を前記水蒸気生成手段に供給可能な過酸化水素供給手段と、前記改質手段に供給される水蒸気の供給状態を検出する水蒸気供給状態検出手段と、

該検出された水蒸気の供給状態に基づいて前記過酸化水素供給手段を制御する過酸化水素供給制御手段とを備える燃料改質装置。

40 【請求項14】 前記過酸化水素供給制御手段は、前記水蒸気供給状態検出手段により水蒸気の前記改質部への供給不足が検出されたとき、過酸化水素または過酸化水素水溶液が前記水蒸気生成手段に供給されるよう前記過酸化水素供給手段を制御する手段である請求項13記載の燃料改質装置。

【請求項15】 前記水蒸気生成手段は、過酸化水素の分解反応に活性な材料により内部の少なくとも一部が形成されてなる請求項1ないし14いずれか記載の燃料改

質装置。

【請求項16】前記水蒸気生成手段は、前記過酸化水素の分解反応に活性な材料として銅や銅の合金、普通鋼、チタン、貴金属などの重金属により内部の少なくとも一部が形成されてなる請求項15記載の燃料改質装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、燃料改質装置に関し、詳しくは、炭化水素系の燃料を水素リッチな燃料ガスに改質する燃料改質装置に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、この種の燃料改質装置としては、所定の比率でメタノールと水との供給を受けてメタノールを水蒸気改質する燃料改質装置が提案されている（例えば、特開平2-168802号公報など）。この装置では、メタノールタンクからのメタノールと水タンクからの水とが所定の比率で混合されるよう混合器で混合し、混合された混合液を改質器に供給している。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、こうした燃料改質装置では、メタノールと水とを別々にタンクで貯蔵しているから、冷寒地ではタンク内の水や水系の配管、ポンプなどが凍結し、燃料改質装置をすぐに始動できない場合を生じるという問題があった。

【0004】こうした問題に対して、出願人は、水タンクにメタノールを混合させ、メタノール水溶液として貯蔵すると共にこのメタノール水溶液を改質器に供給する燃料改質装置を提案している（特願平6-248879号）。この装置では、メタノール水溶液として貯蔵することにより、その凝固点を低下させて、タンク内の水や配管、ポンプなどの凍結を防止し、凍結により生じる弊害を回避している。

【0005】ところが、メタノールを改質原料として用いる場合には、出願人の提案により凍結や凍結により生じる弊害を回避できるが、メタノール以外の炭化水素系の燃料を改質原料とする場合には、出願人の提案の手法は用いることができず、凍結や凍結により生じる弊害を生じうる。

【0006】本発明の燃料改質装置は、メタノール以外の炭化水素系の燃料を改質原料として用いるときでもタンク内の水や水系の配管、ポンプなどの凍結による弊害を回避することを目的の一つとする。また、本発明の燃料改質装置は、コンパクトな構成で改質に用いられる水蒸気を生成することを目的の一つとする。さらに、本発明の燃料改質装置は、改質して得られる燃料ガス中の水素の濃度を高めることを目的の一つとする。あるいは、本発明の燃料改質装置は、コンパクトな構成で炭化水素系の燃料を改質することを目的の一つとする。また、本発明の燃料改質装置は、起動時でも必要な水蒸気の供給

を行なうこととする。

【0007】

【課題を解決するための手段およびその作用・効果】本発明の燃料改質装置は、上述の目的の少なくとも一部を達成するために以下の手段を探った。

【0008】本発明の第1の燃料改質装置は、炭化水素系の燃料を水素リッチな燃料ガスに改質する燃料改質装置であって、過酸化水素水溶液を貯蔵する過酸化水素水溶液貯蔵手段と、該過酸化水素水溶液貯蔵手段から過酸化水素水溶液の供給を受けて水蒸気を生成する水蒸気生成手段と、該生成された水蒸気を用いて前記炭化水素系の燃料を前記燃料ガスに改質する改質手段と、を備えることを要旨とする。

【0009】この本発明の第1の燃料改質装置では、過酸化水素水溶液から水蒸気を生成する。過酸化水素水溶液の凝固点は、濃度により異なるが、例えば35wt%の濃度のときには-32.8°C、50wt%の濃度のときには-50.0°C、60wt%のときには-55.4°Cとなるから、過酸化水素水溶液やこの水溶液系の配管、ポンプなどの凍結や凍結による弊害を回避することができる。

【0010】こうした本発明の第1の燃料改質装置において、過酸化水素または高濃度の過酸化水素水溶液を貯蔵する過酸化水素貯蔵手段と、該貯蔵された過酸化水素または高濃度の過酸化水素水溶液を前記過酸化水素水溶液貯蔵手段に供給可能な過酸化水素供給手段とを備えるものとすることもできる。こうすれば、任意の濃度の過酸化水素水溶液とすることができる。この態様の本発明の第1の燃料改質装置において、前記過酸化水素水溶液貯蔵手段の外気の温度および／または前記過酸化水素水溶液貯蔵手段に貯蔵されている過酸化水素水溶液の温度を検出する温度検出手段と、該検出された温度に基づいて前記過酸化水素供給手段による過酸化水素または高濃度の過酸化水素水溶液の前記過酸化水素水溶液貯蔵手段への供給量を制御する供給量制御手段とを備えるものとすることもできる。こうすれば、外気の温度や過酸化水素水溶液の温度に基づいて過酸化水素水溶液の濃度を調節することができる。この態様の場合、過酸化水素水溶液貯蔵手段が貯蔵する過酸化水素水溶液の濃度は如何なる濃度でもよく、過酸化水素を全く含まない水であっても差し支えない。さらに、この態様の本発明の第1の燃料改質装置において、前記供給量制御手段は、前記温度検出手段により検出される温度が低いほど前記過酸化水素水溶液貯蔵手段により貯蔵されている過酸化水素水溶液の濃度が高くなるよう前記過酸化水素供給手段による過酸化水素または高濃度の過酸化水素水溶液の前記過酸化水素水溶液貯蔵手段への供給量を制御する手段であるものとすることもできる。こうすれば、過酸化水素水溶液の凍結をより確実に回避することができる。

【0011】また、本発明の第1の燃料改質装置におい

て、前記水蒸気生成手段は、過酸化水素水溶液中の過酸化水素を分解する手段であるものとすることもできる。過酸化水素は水と酸素とに分解するから、分解して得られる水や酸素を炭化水素系の燃料の改質に用いることができる。この態様の本発明の第1の燃料改質装置において、前記水蒸気生成手段は、前記過酸化水素の分解により生じる水および／または前記過酸化水素水溶液中の水から水蒸気を生成する手段であるものとすることもできる。

【0012】こうした水蒸気生成手段で過酸化水素を分解する態様の本発明の第1の燃料改質装置において、前記水蒸気生成手段は、前記過酸化水素の分解に伴って生じる熱を用いて水を気化する手段であるものとすることもできる。こうすれば、分解熱を有効に用いることができ、エネルギー効率を向上させることができる。

【0013】また、水蒸気生成手段で過酸化水素を分解する態様の本発明の第1の燃料改質装置において、前記改質手段は、前記過酸化水素の分解により生じる酸素を用いて前記炭化水素系の燃料を前記燃料ガスに改質する手段であるものとすることもできる。こうすれば、炭化水素系の燃料の改質に必要な酸素の少なくとも一部をまかなうことができる。この態様の本発明の第1の燃料改質装置において、前記改質手段は、前記水蒸気生成手段から前記生成した水蒸気と前記過酸化水素の分解により生じた酸素との供給を受けると共に該酸素の供給量に応じた前記炭化水素系の燃料の供給を受けて該炭化水素系の燃料を前記燃料ガスに改質する手段であるものとすることもできる。こうすれば、炭化水素系の燃料の改質に必要な酸素のすべてを過酸化水素の分解により生じた酸素でまかなうことができる。したがって、改質器に酸素を含有する酸素含有ガス、例えば空気を供給する手段を備える必要がない。また、酸素含有ガスとして例えば空気を用いた場合には、燃料ガスに空気中の窒素が含まれることになり、燃料ガス中の水素濃度は窒素が導入される分だけ低下するが、過酸化水素水溶液から生じる物質は水蒸気と酸素だけだから、他の酸素含有ガスを供給する場合に比して、燃料ガス中の水素濃度を高くすることができます。

【0014】本発明の第1の燃料改質装置において、前記過酸化水素水溶液貯蔵手段は、約60wt%の濃度に調製された過酸化水素水溶液を貯蔵する手段であるものとすることもできる。こうすれば、過酸化水素水溶液の凝固点を-50.0°Cとすることができます。この60wt%の過酸化水素水溶液における水と過酸化水素とのモル比は5.4:4.4となる。このモル比では、過酸化水素の分解熱で過酸化水素の分解により生じる水と過酸化水素水溶液中の水のすべてを気化することができるから、水蒸気を生成するために必要な熱を外部から加える必要がなく、水蒸気生成手段に熱を加えるための機器を設ける必要がない。この結果、装置をシンプルでコンパクト

なものにすることができる。

【0015】本発明の第2の燃料改質装置は、炭化水素系の燃料を水素リッチな燃料ガスに改質する燃料改質装置であって、過酸化水素水溶液を貯蔵する過酸化水素水溶液貯蔵手段と、該過酸化水素水溶液貯蔵手段から過酸化水素水溶液の供給を受けて該過酸化水素水溶液中の過酸化水素を分解すると共に該分解に伴って生じる熱を用いて該過酸化水素水溶液中の水と該分解により生じる水とを気化して水蒸気とする水蒸気生成手段と、該水蒸気生成手段から生成した水蒸気と前記過酸化水素の分解により生じた酸素との供給を受けると共に該酸素の供給量に応じた前記炭化水素系の燃料の供給を受けて該炭化水素系の燃料を前記燃料ガスに改質する改質手段とを備えることを要旨とする。

【0016】この本発明の第2の燃料改質装置では、水蒸気の生成に過酸化水素水溶液を用いるから、水蒸気生成系におけるタンク内の水や配管、ポンプなどの凍結やこれらが凍結することによる弊害を防止することができる。また、過酸化水素の分解に伴って生じる熱を用いて水を気化するから、分解熱を有効に用いることができ、エネルギー効率を向上させることができる。さらに、過酸化水素の分解により生じた酸素の供給量に応じた炭化水素系の燃料の供給を受けて改質するから、炭化水素系の燃料の改質に必要な酸素のすべてを過酸化水素の分解により生じた酸素でまかなうことができる。したがって、改質器に酸素を含有する酸素含有ガスを供給する手段を備える必要がなく、装置をシンプルでコンパクトなものにすることができます。このように酸素含有ガスを用いないから、燃料ガス中の水素濃度を高くすることができます。

【0017】こうした本発明の第2の燃料改質装置において、前記過酸化水素水溶液貯蔵手段は、約60wt%の濃度に調製された過酸化水素水溶液を貯蔵する手段であり、前記水蒸気生成手段は、前記過酸化水素の分解に伴って生じる熱だけを用いて水を気化する手段であるものとすることもできる。こうすれば、過酸化水素水溶液における水と過酸化水素とのモル比を5.4:4.4とすることができる。このモル比では、過酸化水素の分解により生じる水と過酸化水素水溶液中の水のすべてを気化するから、水蒸気を生成するために必要な熱を外部から加える必要がなく、水蒸気生成手段に熱を加えるための機器を設ける必要がない。この結果、装置をシンプルでコンパクトなものにすることができます。

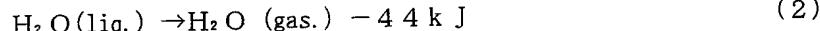
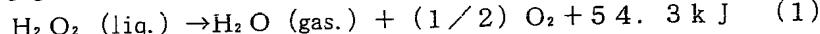
【0018】本発明の第3の燃料改質装置は、炭化水素系の燃料を水素リッチな燃料ガスに改質する燃料改質装置であって、水または他の物質の水溶液の供給を受けて前記水蒸気を生成する水蒸気生成手段と、該生成された水蒸気を用いて前記炭化水素系の燃料を前記燃料ガスに改質する改質手段と、過酸化水素または過酸化水素水溶

液を貯蔵する過酸化水素貯蔵手段と、該貯蔵された過酸化水素または過酸化水素水溶液を前記水蒸気生成手段に供給可能な過酸化水素供給手段と、前記改質手段に供給される水蒸気の供給状態を検出する水蒸気供給状態検出手段と、該検出された水蒸気の供給状態に基づいて前記過酸化水素供給手段を制御する過酸化水素供給制御手段とを備えることを要旨とする。

【0019】この本発明の第3の燃料改質装置では、改質手段に供給される水蒸気の供給状態に基づいて過酸化水素または過酸化水素水溶液を水蒸気生成手段に供給することができる。水蒸気生成手段に供給された過酸化水素は、水と酸素とに分解し、その分解の際に生じる熱で水を気化するから、水蒸気生成手段における水蒸気の生成を促進することができる。したがって、過酸化水素または過酸化水素水溶液の供給量を調節することにより、水蒸気の生成、即ち改質手段に供給される水蒸気の供給量を調節することができる。

【0020】こうした本発明の第3の燃料改質装置において、前記過酸化水素供給制御手段は、前記水蒸気供給状態検出手段により水蒸気の前記改質部への供給不足が検出されたとき、過酸化水素または過酸化水素水溶液が前記水蒸気生成手段に供給されるよう前記過酸化水素供給手段を制御する手段であるものとすることもできる。こうすれば、改質手段への水蒸気の供給量が不足するとき、例えば燃料改質装置の始動時などでも、改質手段への水蒸気の供給量を増加して、より適正な運転を行なうことができる。

【0021】各種態様を含め本発明の第1ないし第3いずれかの燃料改質装置において、前記水蒸気生成手段は、過酸化水素の分解反応に活性な材料により内部の少なくとも一部が形成されてなるものとすることもできる。この態様の本発明の第1ないし第3いずれかの燃料改質装置において、前記水蒸気生成手段は、前記過酸化水素の分解反応に活性な材料として銅や銅の合金、普通鋼、チタン、貴金属などの重金属により内部の少なくとも一部が形成されてなるものとすることもできる。*



【0027】ここで、式(1)および式(2)の反応熱に着目し、その熱収支を考えると、蒸発部30に供給される水と過酸化水素とをモル比が54:44となるように調整すれば、過酸化水素の分解熱によりすべての水を蒸発させることができる。即ち、実施例では、水と過酸化水素とのモル比がこの54:44となるよう調製された過酸化水素水溶液を過酸化水素水溶液タンク24に貯蔵すると共にこれを蒸発部30に供給することにより、供給された過酸化水素水溶液中の過酸化水素を分解し、この分解に伴って生じる熱により過酸化水素水溶液中の水を気化させるのである。この結果、実施例の蒸発部30では、外部からの熱の供給なしに水蒸気を得ることが

*【0022】

【発明の実施の形態】次に、本発明の実施の形態を実施例を用いて説明する。図1は、本発明の一実施例である燃料改質装置20の構成の概略を示す構成図である。実施例の燃料改質装置20は、図示するように、メタンと過酸化水素水溶液との供給を受けてこれらを所定の温度に加熱すると共に水蒸気を生成する蒸発部30と、この蒸発部30により加熱されたメタンを水蒸気を用いて水素リッチな改質ガスに改質する改質部32と、この改質ガス中の一酸化炭素を水素に優先して酸化して一酸化炭素濃度の極めて低い燃料ガスとするCO選択酸化部36と、装置全体をコントロールする電子制御ユニット40とを備える。

10 【0023】蒸発部30は、内部の少なくとも一部が過酸化水素の分解反応に対して活性な材料、例えば銅や銅の合金、普通鋼、チタン、貴金属などの重金属により形成されており、炭化水素系の燃料としてのメタンと過酸化水素水溶液とがそれを貯蔵するメタンタンク22および過酸化水素水溶液タンク24からメタン供給ポンプ23および水溶液供給ポンプ25により供給されるようになっている。なお、実施例では、内部のすべてがチタンで形成されている。

20 【0024】過酸化水素水溶液タンク24に貯蔵されている過酸化水素水溶液は、約60wt%の濃度、水と過酸化水素とのモル比で示せば54:44に調製されている。この60wt%の濃度の過酸化水素水溶液の凝固点は-55.4℃となるから、燃料改質装置20が冷寒地で用いられても、外気がこの凝固点未満の温度となるまで過酸化水素水溶液タンク24や水溶液供給ポンプ25などは凍結しない。

30 【0025】過酸化水素水溶液中の過酸化水素は、蒸発部30の内部で次式(1)に示す分解反応により水と酸素とに分解する。一方、水の蒸発熱は、次式(2)に示すように44kJ/モルである。

【0026】

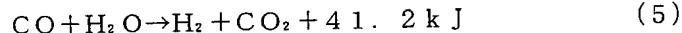
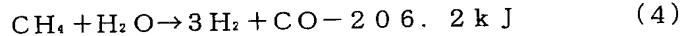
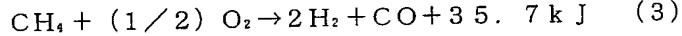


(2)

40 できるのである。なお、実施例では、過酸化水素水溶液中の過酸化水素が分解しやすいように、過酸化水素水溶液を蒸発部30内部に噴霧するように供給している。

【0028】改質部32は、蒸発部30からのメタンと水蒸気と酸素との混合ガスの供給を受けて次式(3)ないし式(5)の反応によりメタンを改質して改質ガスを得る。改質部32は、図示しないが、式(3)および式(4)の改質反応と一部の一酸化炭素に対して式(5)のシフト反応を行なう改質反応部と、その後段に配置されて主として式(5)のシフト反応を行なうシフト反応部とを備える。このように改質部32が二段に構成されているのは、酸素を生成した水素と反応させないように

することと、式(5)のシフト反応が式(3)および式(4)の改質反応に比して反応速度が遅いことによる。改質反応部には、例えばニッケル触媒や白金やルテニウムロジウムパラジウムなどの貴金属触媒などの改質*



【0030】実施例では、酸素とメタンとのモル比が1:2となるようメタンタンク22からのメタンの蒸発部30への供給が調節されている。したがって、メタンと水蒸気とのモル比は、約1:1となる。こうした条件下式(3)ないし式(5)の反応を効率的に行なわせるために、即ち化学平衡を右側に移行させるために、実施例の改質部32では、改質反応部の温度が約800℃、シフト反応部の温度が焼く300℃になるよう調節されている。なお、過酸化水素水溶液やメタンの蒸発部30への供給量の制御や改質部32の温度制御は、電子制御ユニット40により行なわれている。

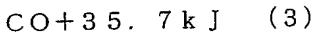
【0031】CO選択酸化部36は、その内部に、改質ガス中の一酸化炭素を水素に優先して酸化する選択酸化触媒、例えば白金やルテニウム、ロジウム、パラジウムなどの貴金属触媒が充填されており、この反応が良好に行なわれるよう約150℃の温度になるよう調節されている。CO選択酸化部36へ改質ガスを供給する供給管には、一酸化炭素の酸化するための酸素を含有する酸素含有ガス(実施例では空気)がプロワ34により導入されている。なお、CO選択酸化部36の温度制御やプロワ34の駆動制御も電子制御ユニット40により行なわれている。

【0032】電子制御ユニット40は、CPU42を中心として構成されたワンチップマイクロプロセッサとして構成されており、処理プログラムを記憶したROM44と、一時的にデータを記憶するRAM46と、入出力ポート(図示せず)とを備える。この電子制御ユニット40には、蒸発部30や改質部32の改質反応部およびシフト反応部、CO選択酸化部36に取り付けられた図示しない温度センサなどからの各部の温度などが入力ポートを介して入力されている。また、電子制御ユニット40からは、メタン供給ポンプ23や水溶液供給ポンプ25への駆動信号、プロワ34への駆動信号などが出力ポートを介して出力されている。

【0033】実施例の燃料改質装置20は、前述したように、電子制御ユニット40の制御により、メタンタンク22に貯蔵されたメタンと約60wt%の濃度に調製され過酸化水素水溶液タンク24に貯蔵された過酸化水素水溶液とが過酸化水素水溶液中の過酸化酸素とメタンとのモル比が1:1となるように蒸発部30に供給されており、蒸発部30では供給された過酸化水素を分解すると共にこの分解により生じる熱により水を気化し、改質部32では蒸発部30から供給される混合ガスを上述

*触媒が充填されており、シフト反応部には、例えば銅または銅-亜鉛触媒や鉄-クロム触媒などが充填されている。

【0029】



した式(3)ないし式(5)の反応により若干の一酸化炭素を含有する改質ガスとし、CO選択酸化部36では改質ガス中の一酸化炭素を低減して最終的な生成物である燃料ガスを得る。

【0034】以上説明した実施例の燃料改質装置20によれば、約60wt%の濃度の過酸化水素水溶液を貯蔵すると共にこの過酸化水素水溶液から改質反応に必要な水蒸気を生成するから、過酸化水素水溶液タンク24や水溶液供給ポンプ25などの水蒸気生成系の凍結やこの凍結により生じる弊害、例えば始動性の悪化や装置の破損などの弊害を防止することができる。また、実施例の燃料改質装置20によれば、過酸化水素水溶液の濃度を約60wt%とし、蒸発部30で過酸化水素を分解するようにしたから、過酸化水素の分解により生じる熱だけですべての水を気化することができる。この結果、蒸発部30に水を気化させるための熱を加える必要がない。

【0035】また、実施例の燃料改質装置20によれば、蒸発部30に供給された過酸化水素の分解により生じる酸素量に応じたメタンが蒸発部30に供給されるから、上述の式(3)の反応に必要な酸素を過酸化水素の分解による酸素量すべて賄うことができる。この結果、式(3)の反応のために蒸発部30や改質部32に酸素を含有する酸素含有ガス(例えば空気など)を導入する機器を備える必要がなく、装置をシンプルで小型なものとすることができます。また、過酸化水素は分解により水と酸素しか生じず、この酸素が式(3)の反応に使われるから、空気などの他の酸素含有ガスを供給するものに比して、燃料ガス中の水素濃度を高くすることができる。即ち、他の酸素含有ガスとして空気を用いれば、空気中の窒素が得られる燃料ガス中に含まれることになり、この窒素が燃料ガス中の水素濃度を低下させるが、過酸化水素の分解による酸素しか用いない実施例では、プロワ34により導入される分以外の窒素は含まれないから、燃料ガス中の水素濃度を高くすることができるのである。

【0036】実施例の燃料改質装置20では、過酸化水素水溶液タンク24に約60%の濃度の過酸化水素水溶液を貯蔵し、これを蒸発部30に供給するものとしたが、他の濃度、例えば35wt%や50wt%の濃度あるいはこの他の如何なる濃度の過酸化水素水溶液を貯蔵し、これを蒸発部30に供給するものとしてもよい。過酸化水素水溶液の凝固点は、35wt%の濃度とすれば

0. 0°Cとなる。したがって、凍結防止の観点に立てば、地域などを考慮し、外気との関係で凍結しない温度となる濃度の過酸化水素水溶液を用いればよい。この場合、蒸発部30における過酸化水素の分解により生じる熱だけではすべての水を気化できないから、蒸発部30は水を気化させるための加熱機器を設ける必要がある。しかし、この加熱機器は、過酸化水素の分解により生じる熱では不足する分の熱を供給できるものであればよいから、蒸発部30に水を供給する場合に比して能力の小さなものとすることができます。したがって、60wt%より小さな濃度の過酸化水素水溶液を貯蔵し、これを蒸発部30に供給する装置でも、水を貯蔵し水を蒸発部に供給するものに比して、装置全体を小型化することができる。

【0037】こうした60wt%以外の濃度の過酸化水素水溶液を用いる場合でも、過酸化水素の分解により生じる酸素量に応じてメタンを蒸発部30に供給するものとすれば、式(3)の反応に必要な酸素を過酸化水素の分解により生じる酸素で賄うことができる。例えば、35wt%の濃度の過酸化水素水溶液を用い、酸素とメタンとのモル比を1:2とすれば、水蒸気とメタンとの比は2.3:1となり、化学平衡を右に移行させるための改質部32の改質反応部の温度は約700°Cとなる。また、50wt%の濃度の過酸化水素水溶液を用い、同様に酸素とメタンとのモル比を1:2とすれば、水蒸気とメタンとの比は1.4:1となり、化学平衡を右に移行させるための改質部32の改質反応部の温度は約750°Cとなる。この結果、式(3)の反応に必要な酸素を過酸化水素の分解により生じる酸素で賄うことによる効果、即ち酸素含有ガスを供給する機器を備える必要がなく、装置を小型化することができる効果も奏すことができる。

【0038】実施例の燃料改質装置20では、過酸化水素の分解により生じる酸素量に応じたメタンを蒸発部30に供給するようにしたが、酸素含有ガスを蒸発部30に供給する機器を備え、過酸化水素の分解による酸素では不足する酸素を補うものとしてもよい。こうすれば、水蒸気量とメタンとのモル比を自由に設計することができる。

【0039】次に、本発明の第2の実施例としての燃料改質装置20Bについて説明する。図2は、第2実施例の燃料改質装置20Bの構成の概略を示す構成図である。第2実施例の燃料改質装置20Bの構成は、図示するように、蒸発部30Bに酸素含有ガスとしての空気を供給するプロワ21Bを備える点、過酸化水素水溶液タンク24に代えて水タンク24Bを備える点、水タンク24Bに過酸化水素を供給可能な過酸化水素を貯蔵する過酸化水素タンク28Bを備える点、蒸発部30Bが燃焼器31Bを備える点、外気の温度を検出する外気温センサ50を備える点などを除いて、第1実施例の燃料改

質装置20の構成と同一の構成をしている。したがって、第2実施例の燃料改質装置20Bの構成のうち第1実施例の燃料改質装置20と同一の構成には同一の符号を付し、その説明は省略する。

【0040】第2実施例の燃料改質装置20Bでは、水タンク24Bに貯蔵された水が水供給ポンプ25Bにより蒸発部30Bに供給されるようになっている。また、水タンク24Bには、内部の水の温度を検出する温度センサ26が取り付けられている。また、第2実施例の燃料改質装置20Bでは、過酸化水素を貯蔵する過酸化水素タンク28Bを備え、過酸化水素供給ポンプ29Bにより過酸化水素が水タンク24Bに供給できるようになっている。水供給ポンプ25Bや過酸化水素供給ポンプ29Bは、電子制御ユニット40に信号ラインにより接続されており、電子制御ユニット40による駆動制御を受けるようになっている。

【0041】蒸発部30Bは、供給されたメタンの一部を燃焼して水を気化するに必要な熱を供給する燃焼器31Bを備える。この燃焼器31Bの運転は、水の供給量や蒸発部30Bの温度などに基づいて電子制御ユニット40により制御されている。

【0042】第2実施例の燃料改質装置20Bでは、蒸発部30Bへのメタンや水、空気の供給量は、例えば酸素とメタンとのモル比が1:2でメタンと水とのモル比が1:2となるように、プロワ21Bやメタン供給ポンプ23、水供給ポンプ25Bが電子制御ユニット40により駆動制御されている。

【0043】次に、こうして構成された第2実施例の燃料改質装置20Bの動作、特に凍結防止に関する動作について説明する。図3は第2実施例の燃料改質装置20Bの運転を停止するときに電子制御ユニット40により実行される停止処理時凍結防止処理ルーチンの一例を示すフローチャートであり、図4は第2実施例の燃料改質装置20Bの運転が停止されている間に電子制御ユニット40により所定時間毎（例えば、10分毎）に繰り返し実行される停止時凍結防止処理ルーチンの一例を示すフローチャートである。まず、図3に例示する停止処理時凍結防止処理について説明し、その後図4に例示する停止時凍結防止処理について説明する。

【0044】図3の停止処理時凍結防止処理ルーチンは、前述したように、第2実施例の燃料改質装置20Bの運転が停止されるときに実行されるものであり、本ルーチンが実行されると、電子制御ユニット40のCPU42は、まず外気温センサ50により検出される外気温T_oを読み込み（ステップS100）、読み込んだ外気温T_oを閾値T_{r1}と比較する処理を実行する（ステップS102）。ここで、閾値T_{r1}は、水の凍結を防止するために設けられるものであり、その凝固点、即ち0°Cより若干高い温度などに設定される。

【0045】外気温T_oが閾値T_{r1}以上のときには、

水タンク24Bや水供給ポンプ25Bなどの凍結は生じないと判断し、凍結防止処理フラグFに値0を設定して(ステップS104)、本ルーチンを終了する。凍結防止処理フラグFは、凍結防止処理を施したか否かを値として持つフラグであり、ステップS104では凍結防止処理を施していないのでその旨として値0を設定するのである。一方、外気温T_oが閾値T_r1未満のときには、凍結防止処理が必要と判断し、外気温T_oに基づいて過酸化水素の投入量Qを設定すると共に(ステップS106)、設定した過酸化水素の投入量Qを水タンク24Bに投入し(ステップS108)、凍結防止処理フラグFに値1を設定して(ステップS110)、本ルーチンを終了する。過酸化水素が水タンク24Bに投入されると、過酸化水素水溶液タンク24には過酸化水素水溶液が貯蔵されることになり、第1実施例の燃料改質装置20で説明したようにその凝固点は低下するから、凍結を防止することができる。実施例では、過酸化水素の投入量Qは外気温T_oに基づいて設定しているが、その設定は外気温T_oが低くなるほど投入量Qを多くするものとしてもよく、所定値を投入量Qに設定するものとしてもよい。また、投入量Qを水タンク24Bに貯蔵されている水の量に基づいて設定してもよい。

【0046】このように水タンク24Bに過酸化水素が投入されると、次に第2実施例の燃料改質装置20Bが起動されたときには、蒸発部30Bには過酸化水素水溶液が供給されることになるが、第1実施例の燃料改質装置20で説明したように、蒸発部30Bの内部をチタンなどの過酸化水素の分解反応に対して活性な材料で形成することにより、過酸化水素は分解し、良好に水蒸気を生成することができ、メタンを良好に改質することができる。なお、過酸化水素の分解や、これによる水蒸気の生成およびその熱収支については前述したので、ここでの説明は省略する。

【0047】次に第2実施例の燃料改質装置20Bの運転を停止している間に実行される図4の停止時凍結防止処理について説明する。図4の停止時凍結防止処理ルーチンが実行されると、電子制御ユニット40のCPU42は、まず、凍結防止処理フラグFを読み込み(ステップS200)、その値を判定する処理を実行する(ステップS202)。凍結防止処理フラグFが値1のときは、既に凍結防止処理は施されたと判断し、本ルーチンを終了する。

【0048】一方、凍結防止処理フラグFが値0のときは、水タンク24Bの水温T_wを読み込み(ステップS204)、読み込んだ水温T_wを閾値T_r2と比較する処理を実行する(ステップS206)。ここで、閾値T_r2は水タンク24B内の水の凍結の可能性を判定するものであり、水の凝固点、即ち0℃やこれより若干高い温度に設定される。水温T_wが閾値T_r2以上のときは、凍結防止処理は必要ないと判断して、本ルーチン

10

を終了し、水温T_wが閾値T_r2未満のときには、凍結防止処理が必要と判断して過酸化水素の投入量Qに所定値Q_{s e t}を設定すると共に(ステップS208)、設定した投入量Qの過酸化水素を水タンク24Bに投入し(ステップS210)、凍結防止処理フラグFに値1を設定して(ステップS212)、本ルーチンを終了する。実施例では、過酸化水素の投入量Qを所定値Q_{s e t}に設定したが、水タンク24Bに貯蔵されている水の量に基づいて設定してもよい。

10

【0049】以上説明した第2実施例の燃料改質装置20Bによれば、必要に応じて水タンク24Bに過酸化水素を投入するから、水タンク24Bや水供給ポンプ25Bなどの水系の凍結や凍結により生じる弊害を防止することができる。しかも、外気温T_oや水タンク24Bの水温T_wに基づいて過酸化水素を投入するから、より確実に凍結を防止することができる。

20

【0050】第2実施例の燃料改質装置20Bでは、水タンク24Bに水を貯蔵し、これを蒸発部30Bに供給するものとしたが、水タンク24Bに過酸化水素水溶液を貯蔵し、これを蒸発部に供給するものとしてもよい。この場合、所定濃度の過酸化水素水溶液が凍結する温度があるいはそれより若干高い温度を閾値T_r1や閾値T_r2に設定し、この閾値T_r1、T_r2を用いて凍結防止処理の必要性を判断すればよい。

20

【0051】第2実施例の燃料改質装置20Bでは、その運転を停止している間は、水タンク24Bの水温T_wにより凍結防止処理の必要性を判断したが、外気温T_oにより判断するものとしてもよい。

30

【0052】第2実施例の燃料改質装置20Bでは、過酸化水素の投入量を外気温T_oに基づいて設定するものとしたが、水タンク24Bに過酸化水素水溶液を貯蔵する場合や、既に過酸化水素を投入したことにより水が過酸化水素水溶液とされた場合には、過酸化水素水溶液中の過酸化水素の濃度を検出し、この濃度と外気温T_oに基づいて設定するものとしてもよい。こうすれば、より確実に凍結を防止することができると共に過酸化水素の過剰投入を防止することができる。

30

【0053】第2実施例の燃料改質装置20Bでは、過酸化水素を貯蔵し、これを水タンク24Bに投入するものとしたが、高濃度の過酸化水素水溶液を貯蔵し、これを水タンク24Bに投入するものとしてもよい。

40

【0054】次に、本発明の第3の実施例としての燃料改質装置20Cについて説明する。図5は、第3実施例の燃料改質装置20Cの構成の概略を示す構成図である。第3実施例の燃料改質装置20Cの構成は、図示するように、蒸発部30Cに酸素含有ガスとしての空気を供給するプロワ21Cを備える点、過酸化水素水溶液タンク24に代えて水タンク24Cを備える点、蒸発部30Cに過酸化水素を供給可能な過酸化水素を貯蔵する過酸化水素タンク28Cを備える点を除いて、第1実施例

50

の燃料改質装置20の構成と同一の構成をしている。したがって、第3実施例の燃料改質装置20Cの構成のうち第1実施例の燃料改質装置20と同一の構成には同一の符号を付し、その説明は省略する。

【0055】第3実施例の燃料改質装置20Cでは、水タンク24Cに貯蔵された水が水供給ポンプ25Cにより蒸発部30Cに供給されるようになっていると共に、過酸化水素タンク28Cに貯蔵された過酸化水素が過酸化水素供給ポンプ29Cにより蒸発部30Cに供給されるようになっている。水供給ポンプ25Cや過酸化水素供給ポンプ29Cは、電子制御ユニット40に信号ラインにより接続されており、電子制御ユニット40による駆動制御を受けるようになっている。

【0056】蒸発部30Cは、供給されたメタンの一部を燃焼して水を気化するのに必要な熱を供給する燃焼器31Cを備える。この燃焼器31Cの運転は、第2実施例と同様に、水の供給量や蒸発部30Cの温度などに基づいて電子制御ユニット40により制御されている。

【0057】第3実施例の燃料改質装置20Cでも、第2実施例の燃料改質装置20Bと同様に、蒸発部30Cへのメタンや水、空気の供給量は、例えば酸素とメタンとのモル比が1:2でメタンと水とのモル比が1:2となるように、プロワ21Cやメタン供給ポンプ23、水供給ポンプ25Cが電子制御ユニット40により駆動制御されている。

【0058】次に、こうして構成された第3実施例の燃料改質装置20Cの動作、特に燃料改質装置20Cの始動時などのように蒸発部30Cで生成される水蒸気が不足するときの動作について説明する。図6は、第3実施例の燃料改質装置20Cの電子制御ユニット40により実行される過酸化水素投入処理ルーチンの一例を示すフローチャートである。このルーチンは、第3実施例の燃料改質装置20Cの始動時から所定時間毎（例えば、1分毎）に繰り返し実行されるものである。

【0059】この過酸化水素投入処理ルーチンが実行されると、電子制御ユニット40のCPU42は、まず蒸発部30Cや改質部32の状態、例えば蒸発部30Cの運転温度や改質部32の改質反応部やシフト反応部の温度、蒸発部30Cから改質部32への水蒸気供給量などを読み込み（ステップS300）、装置が定常運転状態にあるか否かを判定する（ステップS302）。定常運転状態にあるときには、過酸化水素の投入をしていればその投入を停止して（ステップS304）、本ルーチンを終了する。一方、装置が定常運転状態にないときは、改質部32に供給される水蒸気が不足しているかを判定する（ステップS306）。この判定は、改質部32に供給される混合ガスの流量や蒸発部30Cの温度などに基づいて行なう。例えば、蒸発部30Cが定常運転温度にないときには水蒸気の供給不足の可能性があると判定することができるし、改質部32に供給される混合

ガスの流量が定常流量に満たないときには水蒸気の供給不足と判定することができる。

【0060】水蒸気の供給不足と判定されたときには、ルーチンを終了し、水蒸気の供給は足りていると判定されると、何もせずに本ルーチンを終了する。過酸化水素の蒸発部30Cへ投入は、蒸発部30Cで過酸化水素が分解することによって水蒸気を生じると共に、この分解熱によって供給されても気化されていない水を気化するから、改質部32に供給される水蒸気を増加することができる。なお、過酸化水素の投入量は、所定量としてもよいし、水蒸気の供給不足量を求めてこの供給不足量に基づいて設定するものとしてもよい。

【0061】以上説明した第3実施例の燃料改質装置20Cによれば、一時的に改質部32への水蒸気の供給量が不足するときに、過酸化水素を蒸発部30Cに投入することにより、水蒸気の供給不足を解消することができる。この結果、装置を迅速に定常運転状態にできると共に水蒸気の供給不足によるメタンの改質率の低下を防止することができる。

【0062】第3実施例の燃料改質装置20Cでは、水を貯蔵し、水を蒸発部30Cに供給するものとしたが、過酸化水素水容器を貯蔵し、過酸化水素水溶液を蒸発部30Cに供給するものとしてもよい。この場合、約60wt%の濃度の過酸化水素水溶液を供給するものとすれば、蒸発部30Cは燃焼器31Cを備える必要がない。また、過酸化水素の分解により生じる酸素の量に応じたメタンを供給するものとすれば、空気を蒸発部30Cに導入する必要がないからプロワ21のないものとするこ

とができる。

【0063】第3実施例の燃料改質装置20Cでは、過酸化水素を貯蔵し、これを蒸発部30Cに投入するものとしたが、高濃度の過酸化水素水溶液を貯蔵し、これを蒸発部30Cに投入するものとしてもよい。

【0064】第1ないし第3実施例の燃料改質装置20, 20B, 20Cでは、炭化水素系の燃料としてメタンを用いたが、その他の炭化水素系の燃料、例えばエタンなどの飽和炭化水素やエチレンやアセチレンなどの不飽和炭化水素、メタノールなどのアルコール類などを用いるものとしてもよい。

【0065】以上、本発明の実施の形態について実施例を用いて説明したが、本発明はこうした実施例に何等限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲内において、種々なる形態で実施し得ることは勿論である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施例である燃料改質装置20の構成の概略を示す構成図である。

【図2】 第2実施例の燃料改質装置20Bの構成の概略を示す構成図である。

【図3】 第2実施例の燃料改質装置20Bの運転を停止するときに電子制御ユニット40により実行される停止処理時凍結防止処理ルーチンの一例を示すフローチャートである。

【図4】 第2実施例の燃料改質装置20Bの運転が停止されている間に電子制御ユニット40により所定時間毎(例えば、10分毎)に繰り返し実行される停止時凍結防止処理ルーチンの一例を示すフローチャートである。

【図5】 第3実施例の燃料改質装置20Cの構成の概略を示す構成図である。

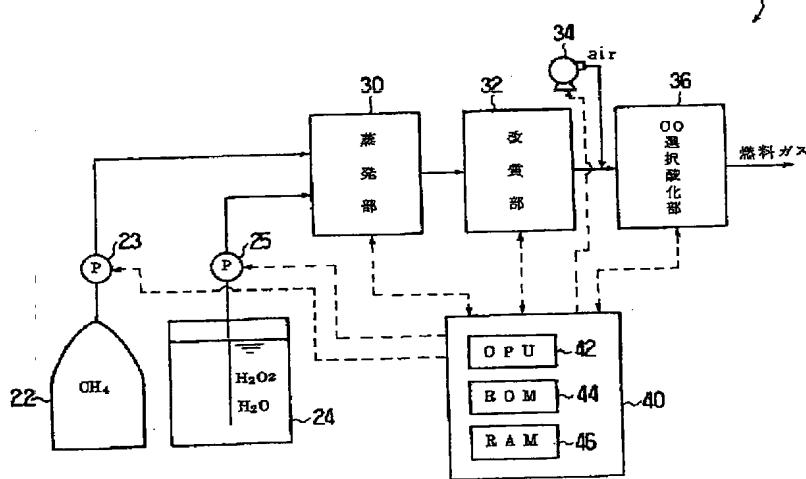
【図6】 第3実施例の燃料改質装置20Cの電子制御ユニット40により実行される過酸化水素投入処理ルーチンの一例を示すフローチャートである。

* チンの一例を示すフローチャートである。

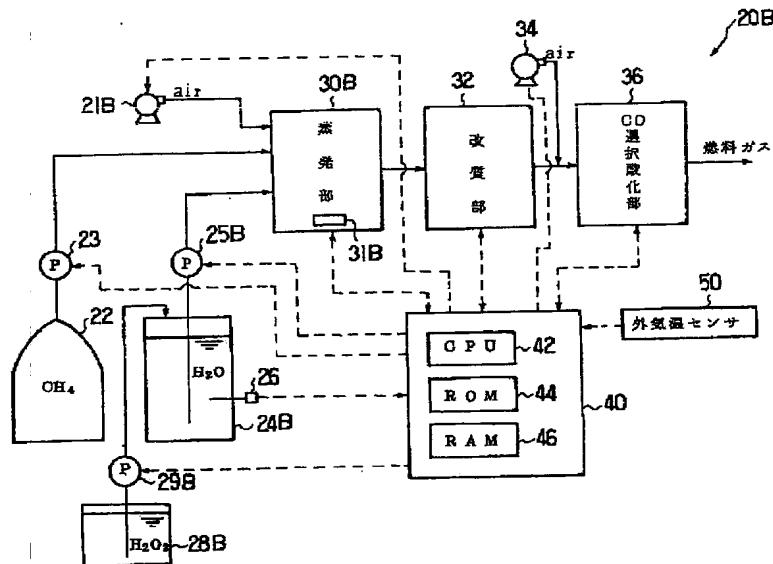
【符号の説明】

- 20, 20B, 20C 燃料改質装置、21B, 21C
プロワ、22 メタンタンク、23 メタン供給ポン
プ、24 過酸化水素水溶液タンク、24B, 24C
水タンク、25 水溶液供給ポンプ、25B, 25C
水供給ポンプ、26 温度センサ、28B, 28C 過
酸化水素タンク、29B, 29C 過酸化水素供給ポン
プ、30, 30B, 30C 蒸発部、31B, 31C
燃焼器、32 改質部、34 プロワ、36 CO選択
酸化部、40 電子制御ユニット、42 CPU、44
ROM、46 RAM、50 外気温センサ。

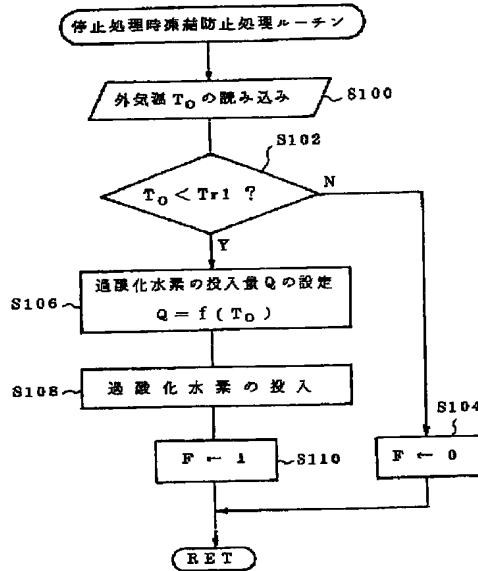
【図1】



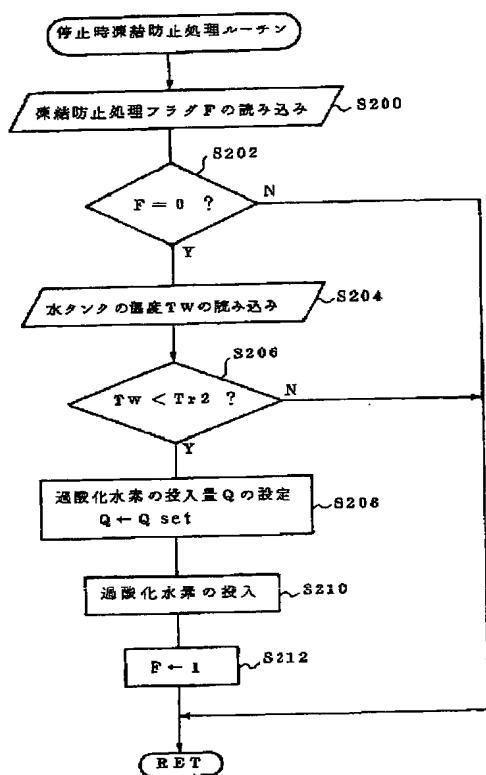
【図2】



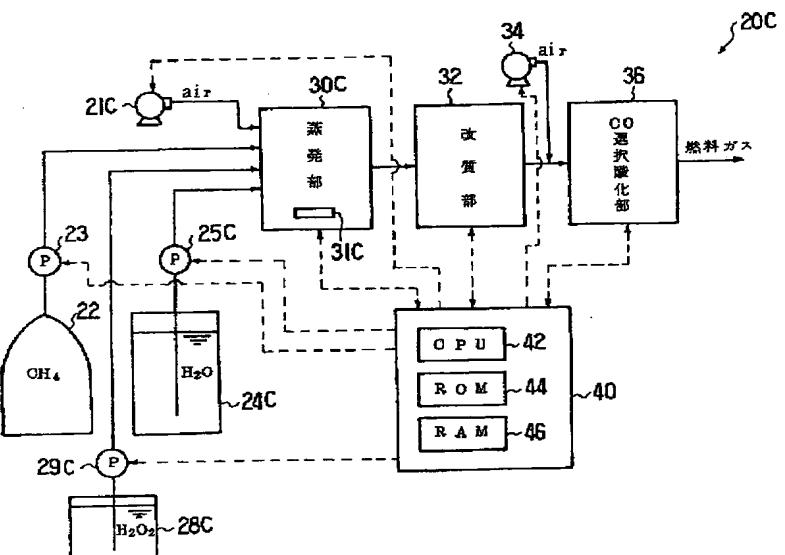
【図3】



【図4】



【図5】



【図6】

